ÜBER EINIGE 1-ACYLCUMARONE

UND DIE

AUFSPALTUNG DES ACETYLCUMARONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

MAX SCHÄFFER

AUS SAARGEMÜND.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1904.

Referent: Prof. Dr. **R. Stoermer.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

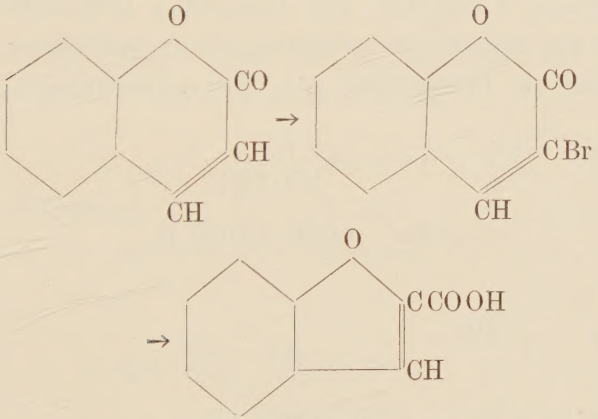
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

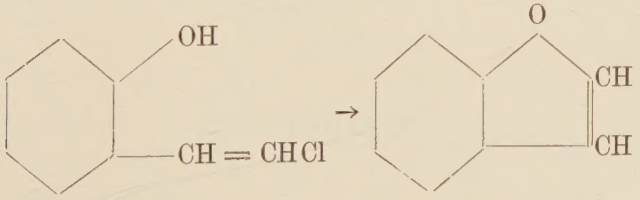
https://archive.org/details/IA41552723_0128

Allgemeiner Teil.

Die Synthesen des Cumarons lassen sich in drei Klassen einteilen. Die erste Klasse umfaßt solche, bei denen die beiden Kohlenstoffatome des Furankernes schon am Benzolring haften und Verknüpfung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gesucht wird. Hierher gehört die Bildung des Cumarons aus Cumarin:

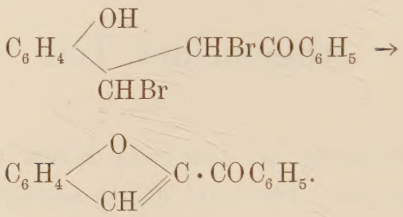


die Synthese von Komppa[1] aus o-Oxy-ω-Chlorstyrol:

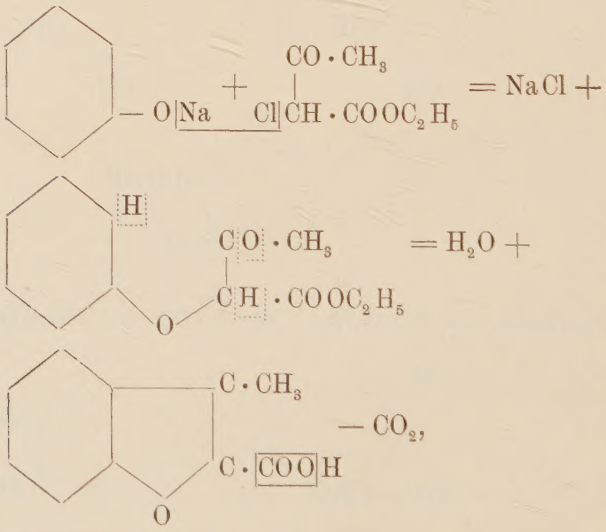


[1] Ber. 26, 2971.

und die des Benzoylcumarons von Kostanecki[1] aus o-Oxybenzalacetophenondibromid:



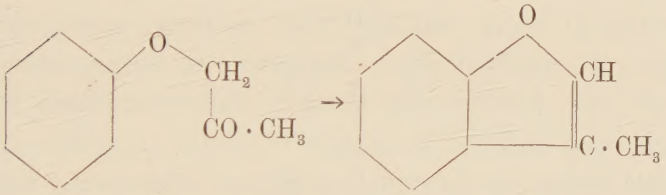
Bei der zweiten Klasse von Synthesen werden die beiden Furankohlenstoffatome zuerst mit Sauerstoff verknüpft und man sucht dann die Kondensation zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff herbeizuführen. Hierher gehören die wichtigen Hantzsch'schen Synthesen aus Phenolsalzen und Chloracetessigester:



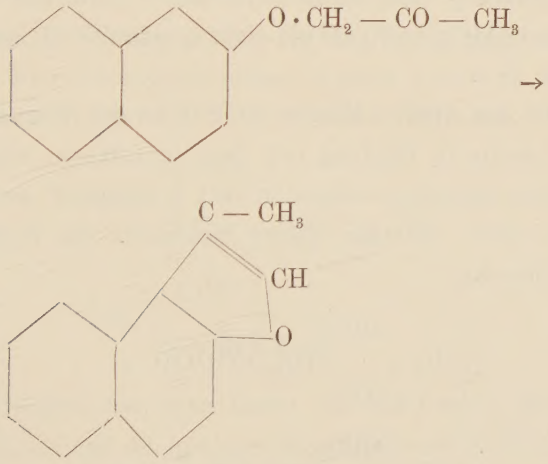
[1] Ber. 29, 237.

sowie ferner die von R. Stoermer und seinen Mitarbeitern angeführten Synthesen von Cumaron und Homologen aus I. Phenoxyacetonen und II. Phenoxyacetalen, die verallgemeinerbar sind:

I. 1) 1-Methylcumaron aus Phenoxylaceton von R. Stoermer[1]:



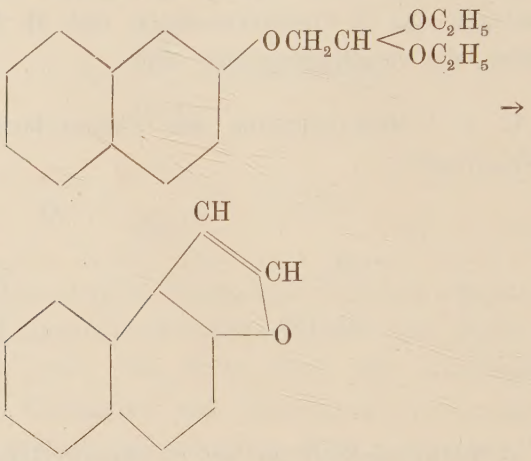
2) Methylnaphtofuran aus β-Naphtoxylaceton von R. Stoermer und Schreckenberger[2]:



[1] Ber. 28, 1254.

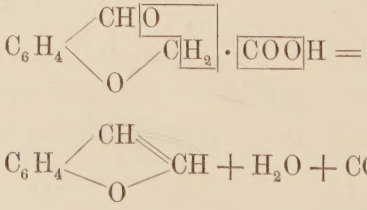
[2] Inaugural-Diss. Rostock 1897, pag. 18.

II. β-naphtofuran aus β-naphtoxylacetal von R. Stoermer und Gieseke[1]:



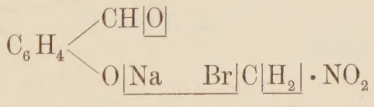
Es liegt im Wesen des erwähnten Vorganges, daß Ketonderivate stets ein Methylcumaron liefern müssen, während Aldehydderivate ein nicht substituiertes Cumaron liefern.

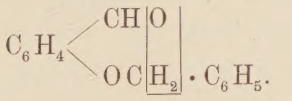
Bei der dritten Klasse ist das zweite Kohlenstoffatom bereits in Bindung mit dem Benzolkern, während das erste zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff neu eingefügt wird. Hierher gehört besonders die Synthese von Rössing:



[1] Inaugural-Diss. Rostock 1897, pag. 17.

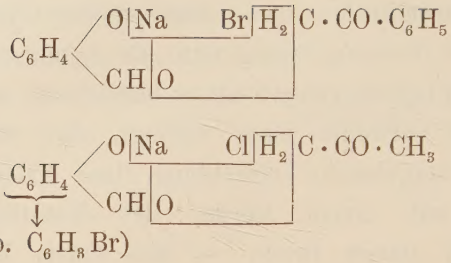
also eine Cumaronsynthese aus o-Aldehydophenoxyessigsäure. Diesen Vorgang kann man als Kondensation einer o-Aldehydophenoxylverbindung bezeichnen, wobei dieses Derivat entweder schon vorliegt, oder mittelbar durch vorhergehende Verdichtung eines Aldehydophenolsalzes mit einem Körper der Konstitution $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot X$ (meist Brom) — also einem Monohalogenketoderivat — unter Austritt eines Bromides vorübergehend gebildet wird. Die Reaktion ist von der ersten wesentlich dadurch unterschieden, daß der zum Cumaron führende Ringschluß lediglich zwischen zwei Seitenketten stattfindet, während der aromatische Kern unbeteiligt bleibt. Ferner ist meistens das intermediär entstehende Zwischenprodukt, welches dem Hantzsch'schen Phenoxylacetessigester entspricht, nicht isolierbar. Zu dieser Kategorie gehören auch die von R. Stoermer und Helbig beabsichtigte Nitro- bezw. Phenylcumaronsynthese, welche jedoch zu keinem Resultat führte. Der Gedanke war folgender:





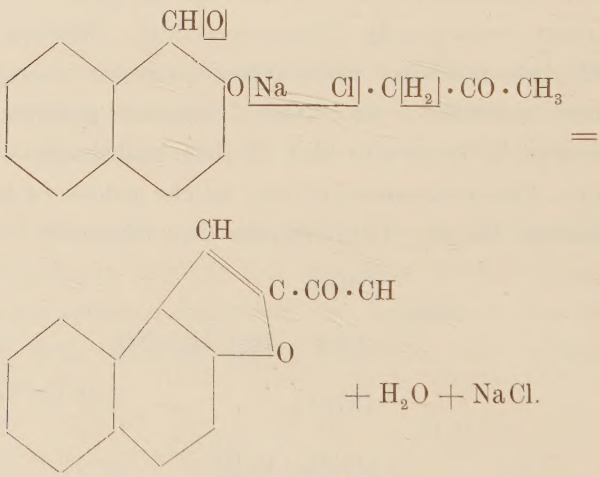
Hierher hat man ferner die Rap'sche[1] Synthese zu rechnen und die analogen Synthesen von R. Stoermer und Pollack:

[1] Gaz. chim. ital. 25. II. 285.
Ber. 27, 290, 1894.



(resp. C_6H_8Br)

Diese letztere Reaktion scheint einer ausgiebigen Verallgemeinerung fähig zu sein. Mir selbst fiel die Aufgabe zu, sie auf den β-Naphtolaldehyd zu übertragen. Es resultierte so ein 8-Acetyl-β-naphtofuran, wie die Gleichung veranschaulicht:

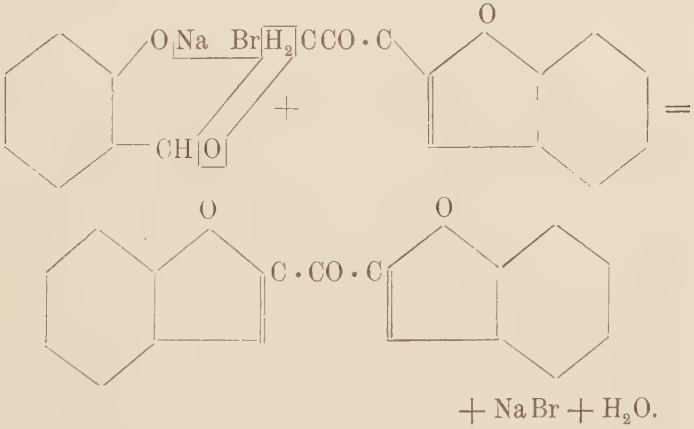


Da die vorstehende Konstitution des β-Naphtolaldehyds von Kaufmann[1] erwiesen ist, so ist auch die Konstitution des β-Naphtofurans eindeutig bestimmt.

[1] Ber. 15, 805.

Mit charakteristischer Leichtigkeit treten Halogenatome in fettaromatische Ketone ein und zwar stets in die Seitenkette, wie Hunnius[1] nachwies, und nicht in den aromatischen Rest, wie Engler[2] und Emmerling zuerst annahmen.

Calov[3] erhielt bei der Einwirkung von Brom auf Acetylcumaron ein entsprechendes, in der Seitenkette substituiertes Monobromacetylcumaron. Er bewies die Stellung des Bromatoms in der Seitenkette durch Darstellung des Dicumarylketons:

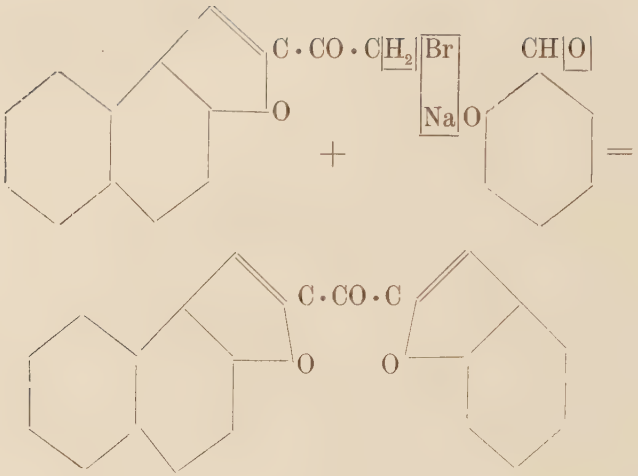


Auf ganz analoge Weise konnte ich durch Einwirkung von Brom ein Mono- und Dibrom-8-acetylnaphtofuran erhalten, das analog, wie das Bromacetylcumaron von Calov, ein Cumarylketonaphtofuran lieferte:

[1] Ber. 10, II, 2007.

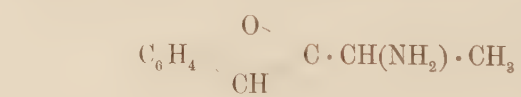
[2] Ber. 4, 148.

[3] Calov, Rostock, Dissert. 1901.

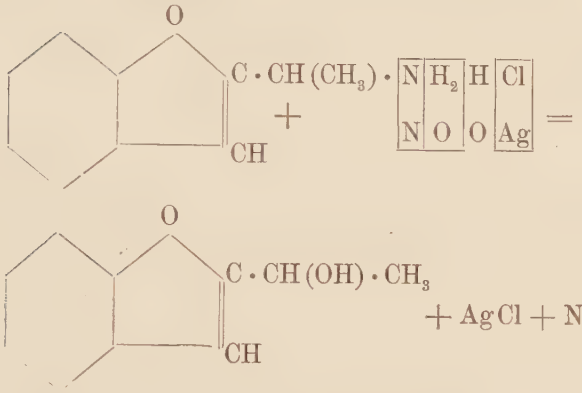


Auch zwei Moleküle Brom hat Hunnius auf Acetophenon einwirken lassen und gefunden, daß die Reaktion ebenso glatt verläuft, wie beim Acetophenonmonobromür, während Versuche, ein drittes Bromatom in die Seitenkette einzuführen, mißlangen. Wie kurz vorher erwähnt, erhielt auch ich das 8-Dibromacetyl-β-naphtofuran. Verschiedene Versuche jedoch, die Bromatome durch Sauerstoff zu ersetzen und zum zugehörigen Aldehyd zu gelangen, blieben leider erfolglos, ebenso wie die später mit dem auf gleiche Weise erhaltenen Dibromacetylcumaron in der gleichen Richtung angestellten Versuche.

Ferner versuchte ich aus dem Oxim des Acetylcumarons durch Reduktion zu einem primären Amin, nämlich dem 1^1-Amidoäthylcumaron:



zu gelangen und dies in den zugehörigen sekundären Alkohol überzuführen, was gleichfalls gelang:

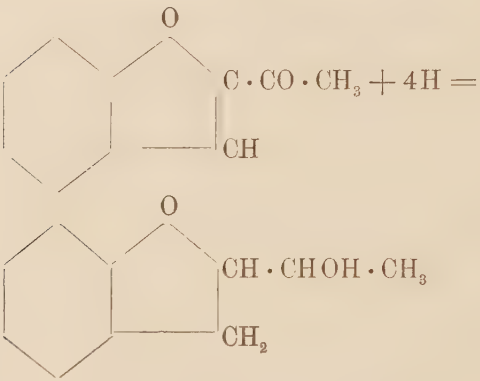


Versuche, die OH-Gruppe durch Brom zu ersetzen und durch Abspaltung von Bromwasserstoff zum 1-Vinylcumaron zu gelangen, sind vorläufig gescheitert.

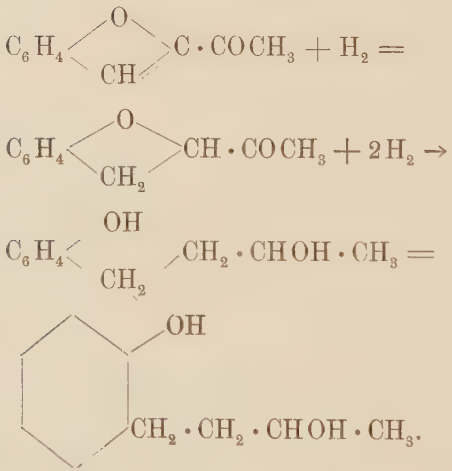
Aufspaltung des Cumaronringes wurden bisher von R. Stoermer durch Hydrolyse und von Alexander durch Reduktion mittels Natrium und absolutem Alkohol realisiert. Es lag nahe, letztere Spaltungsmethode auch auf das Acetylcumaron zu übertragen und es ergab sich, daß die Spaltung in ganz analoger Weise verläuft. Sie führte nämlich im vorliegenden Falle zum o-Oxyphenylbutanol und zum Hydrocumaryl-1-methylcarbinol. Während das Hydrocumaryl-1-methylcarbinol durch Anlagerung von Wasserstoffatomen an die Doppelbindung entsteht, verläuft die Aufspaltung beim o-oxyphenylbutanol so, daß der hydrierte Furanring zwischen dem Sauerstoff und dem 1-Kohlenstoffatom unter Anlagerung von Wasserstoff gesprengt wird.

Somit resultieren zwei sekundäre Alkohole, wie sie durch die CO-Gruppe bedingt werden:

1) **Hydrocumaryl-1-methylcarbinol.**



2) **o-Oxyphenylbutanol.**

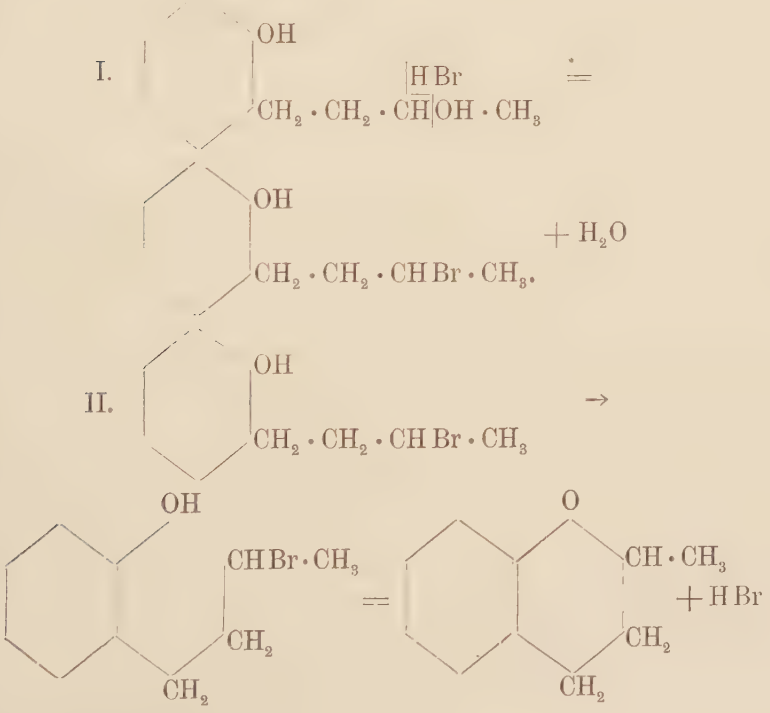


Der erste Alkohol lieferte naturgemäß nur ein Urethan, während beim zweiten sowohl die alkoholische wie die Phenol-OH-Gruppe reagieren konnte, und

infolgedessen zwei Urethane zu erwarten waren, wie durch den Versuch bestätigt wurde.

Es erübrigte noch, die Konstitution des letzten Phenolalkohols zu beweisen.

Wenn es gelang, durch Wasserabspaltung einen Ringschluß zu bilden, so mußte das sogenannte Dihydrocumaran resultieren, welches bereits von Harries[1] dargestellt wurde, daher in seinen Eigenschaften bekannt und der Vergleichung zugänglich war. Diese Wasserabspaltung jedoch erfolgt am häufigsten über das Bromid in folgendem Sinne:



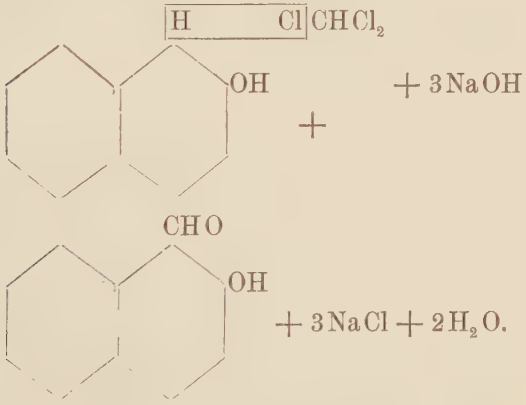
[1] Ber. 28, I, 501. (1895.)

Wirklich war durch Realisierung dieser Vorgänge die erwartete ringförmige Verbindung, das Methylchroman[1], erhalten. Das Endprodukt zeigte den gleichen Siedepunkt und die gleiche Zusammensetzung, wodurch der Beweis einwandsfrei geliefert wurde.

[1] Vgl. die Benennung derartiger Ringe durch Kostaneki, Ber. 33, 472. (1900).

Experimenteller Teil.

Durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf β-Naphtol wurde nach der Reimer'schen Synthese als Ausgangsmaterial des ersten Teiles meiner Arbeit β-Naphtolaldehyd erhalten.



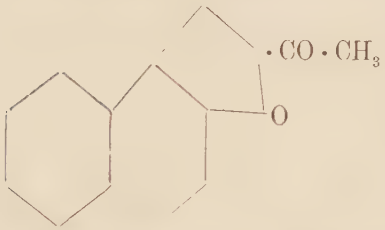
Analog der Darstellungsweise von Kauffmann[1] wurden in einer Lösung von 150 g Natron in 625 g Wasser 100 g β-Naphtol auf dem Wasserbade gelöst. Die klare, meist gelbliche Lösung wurde in einem $1^1/_2$ l-Kolben unter allmählicher Zugabe von 140—150 g Chloroform 6—7 Stunden am Rückflußkühler in gelindem

[1] Ber. 15, 804.

Sieden erhalten. Sofort nach der ersten Zugabe von Chloroform färbt sich der Kolbeninhalt intensiv blau, geht allmählich bei weiterem Zusatz von Chloroform in dunkelbraun, grün und zuletzt in gelb über, um am Ende der Reaktion gelbe, schuppige Krystalle in großer Menge abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird diese Masse abgesaugt, und zur weiteren Entfernung von unverändertem β-Naphtolnatrium mit Wasser von 75 bis 80° ausgewaschen. Da die noch anhaftende Natronlauge schwer von dem Krystallbrei zu beseitigen ist, wird letztere mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, und das abermals abgesaugte Produkt mit reinem Wasser ausgewaschen. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag, der nach Kauffmann aus drei verschiedenen Substanzen besteht, wurde mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei der β-naphtolaldehyd überging, während im Kolben die beiden Nebenprodukte, wovon das eine später von Fosse[1] als Naphtylolnaphtyloxynaphtylmethan erkannt wurde, nebst schwarzer Schmiere zurückblieben. Mit nicht überhitztem Wasserdampf ließ sich nur ein geringer Teil des Aldehydes übertreiben. Die Ausbeute ergab durchschnittlich 20 bis 25 g β-naphtolaldehyd, der aus Alkohol umkrystallisiert gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 81° ergab und nicht wie in den Berichten von Kauffmann angegeben von 76°.

[1] Chem. Centr. 1901, I, 894.

8-Acetyl-β-naphtofuran.



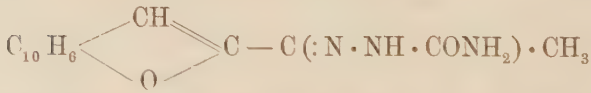
Das zur Gewinnung dieser Verbindung notwendige trockene Natriumsalz habe ich mir folgendermaßen hergestellt. Es wurden 4 g Natrium in wasserfreiem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 30 g β-naphtolaldehyd in ebenfalls absolutem Alkohol zugegeben. Der entstandene dicke Brei wird auf dem Kochsalzwasserbade unter beständigem Umrühren getrocknet, wobei es sich nur in geringem Maße zersetzt. Das vollständig staubtrockene Salz wurde nun in einem ebenfalls trockenen Kolben mit gerade so viel wasserfreiem Benzol als Verdünnungsmittel versetzt, bis sich ein dicker Brei gebildet hatte, der mit 16 g Monochloraceton 5—6 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach beendigter Reaktion verdampft man den größten Teil des Benzols, nachdem man zuvor 300 ccm Wasser zugegeben hat. Es scheidet sich ein zähes schwarzes Öl ab, das trotz vieler Versuche nicht mit überhitztem Wasserdampf flüchtig war. Bei der hohen Temperatur des gespannten Wasserdampfes verharzte die Masse noch mehr, wurde nach dem Erkalten glasig hart und ergab nur Spuren des gewünschten Körpers. Bei weiteren Versuchen zeigte

es sich, daß das nach Zusatz des Wassers erhaltene Öl nach einigen Stunden zu einer körnigen schwarzen Masse erstarrte, die dann verschiedene Male auf Ton abgepreßt ein braunes Pulver ergab. Nun versuchte ich abermals das von Schmieren befreite Produkt mit überhitzten Wasserdämpfen überzutreiben, ein Verfahren, das zu einer reinen Verbindung führte, wenn auch mit sehr schlechter Ausbeute. Zur besseren Reinigung wurde das braune Pulver in Alkohol gelöst und mehrmals je eine Stunde mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren der Tierkohle schieden sich beim Erkalten fast weiße, große, schuppige Krystalle ab, die sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösten und bei 115,5° schmolzen. Ausbeute 8—10 g.

Analyse:

Angewandt: 0,1246 g Substanz.
Gefunden: CO_2 : 0,3649 g, H_2O : 0,0529 g.
Gefunden: C = 79,9 H = 4,8.
Berechnet: C = 80,0 H = 4,8.

8-Acetyl-β-naphtofuransemicarbazon.



Zur Darstellung dieses Derivates löst man salzsaures Semicarbazid in einer Lösung von essigsaurem Natrium, trägt dann das in Alkohol gelöste Keton ein und erhitzt kurze Zeit, worauf sich das Semicarbazon in kurzer Zeit in dicken, weißen krystallinischen

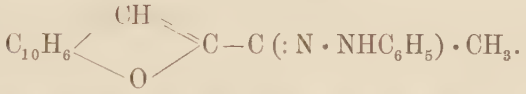
Flocken abscheidet. Nach dem Filtrieren wäscht man mit kaltem Wasser zur Entfernung der überschüssigen Salzlösung gut aus und krystallisiert aus Alkohol um. Schmelzpunkt 249°.

Analyse:

0,1256 g Substanz ergaben 16,95 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 760 mm Druck, entsprechend 15,85 % N.

Gefunden: 15,85 % N.
Berechnet: 15,73 % N.

Phenylhydrazon des 8-Acetyl-β-naphtofurans.



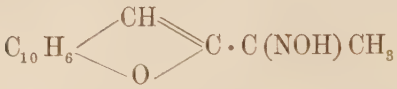
Zur Gewinnung des Hydrazons erhitze ich das Gemisch einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat mit einer alkoholischen Lösung des Acetyl-β-naphtofurans bis zum Sieden. Das Phenylhydrazin wurde im Überschuß angewandt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeiten fielen gelbe, stark lichtbrechende Schuppen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 189° schmelzen. Das Hydrazon ist ziemlich beständig.

Analyse:

Die Analyse ergab bei 0,2031 g Substanz 16,8 ccm feuchten Stickstoff bei 746 mm Druck und 19°.

Gefunden: 9,66 % N.
Berechnet: 9,33 % N.

Oxim des 8-Acetyl-β-naphtofurans.



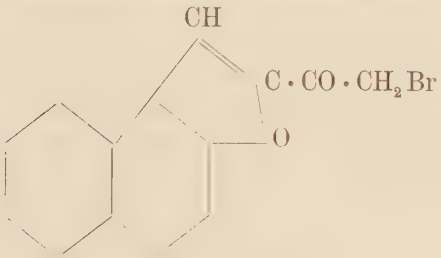
Die alkoholische Lösung des Ketons — entsprechend einem Molekül (3 g) — wurde mit einer Lösung von 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin — 2,7 g — in sehr wenig Wasser versetzt. Sodann wurden 9 Moleküle — 6,7 g — Kalihydrat, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, der vorherigen Lösung hinzugefügt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Nachdem, bei allmählichem Anwärmen, das Schäumen der Flüssigkeit vorüber war, wurde das Gemisch zwei Stunden auf stark siedendem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, von dem dabei entstandenem Chlorkalium abfiltriert und in eine entsprechende Menge Wasser gegossen, um noch etwas unzersetztes Keton auszufällen. Nach abermaliger Filtrierung wurde das Oxim durch verdünnte Essigsäure aus seinem Kaliumsalze freigemacht. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es kleine Nädelchen, die bei 207° schmelzen.

Analyse:

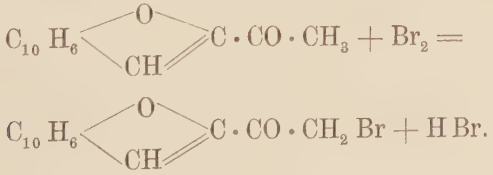
0,1905 g Substanz ergaben bei 18° und 754 mm Barometerstand 10 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden: 6,45 % N.
Berechnet: 6,22 % N.

8-Bromacetyl-β-naphtofuran.



Eine Lösung von 5 g Acetyl-β-naphtofuran in ziemlich viel Schwefelkohlenstoff wurde allmählich mit 1.9 g Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt, so daß je ein Molekül Brom auf ein Molekül Keton einwirkte. Nach kurzer Zeit begann unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs und unter starker Bromwasserstoffabspaltung die Reaktion, die durch einige Marmorstückchen gemäßigt wurde, welche den freiwerdenden Bromwasserstoff banden. Zur Beendigung der Reaktion wurde die dunkelrote Flüssigkeit noch zirka 1—2 Stunden gelinde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich. Nun wurde von den zugesetzten Marmorstückchen abfiltriert und der Schwefelkohlenstoff verdunstet. Es blieb ein gelblicher Körper zurück, der in Chloroform, Äther, Benzol und Alkohol leicht löslich war und durch Krystallisation aus Chloroform in gelblichen Warzen erhalten wurde. Schmelzpunkt 113°. Verlauf der Reaktion



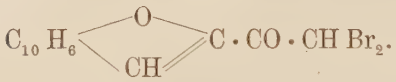
Daß das Bromatom in den Acetylrest eingetreten ist, ergibt sich daraus, daß es beim Behandeln mit alkoholischem Alkali sehr leicht abgespalten wird.

Analyse:

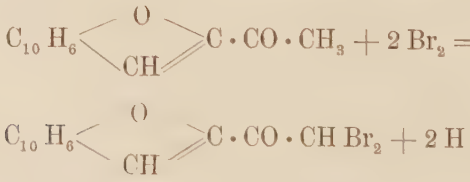
0,1528 g Substanz mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber im Rohr erhitzt ergaben 0,0998 g Ag Br, entsprechend einem Gehalte von 27,82 % Br.

Gefunden: 27,82 % Br.
Berechnet: 27,67 % Br.

8-Dibromacetyl-β-naphtofuran.



Dieser Körper wurde auf ganz analoge Art und Weise dargestellt wie der Monobromkörper, nur mit dem Unterschiede, daß zwei Moleküle, nämlich 3,8 g Brom, auf ein Molekül des Ketons 5 g einwirkten und sich infolgedessen eine größere Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar machte. Ebenfalls leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, krystallisiert es aus Chloroform nach einiger Zeit in intensiv gelb gefärbten Warzen aus. Die Ausbeute war, wie beim Monobromkörper fast quantitativ. Schmelzpunkt 177°. Die Reaktion verläuft wie folgt:



Verschiedene Versuche, den Körper durch Ersatz der Bromatome durch Sauerstoff in einen Ketonaldehyd überzuführen, mißlangen, wie auch bei dem später zu erwähnendem Dibromacetylcumaron.

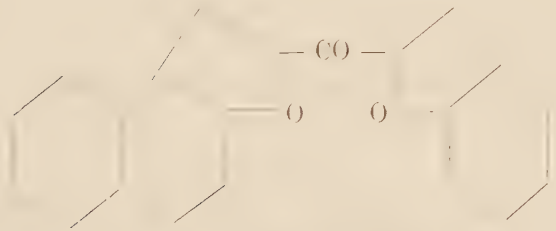
Analyse:

0.1246 g Substanz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Schießrohr erhitzt, ergaben 0,1261 g Ag Br, entsprechend 43,04 % Br.

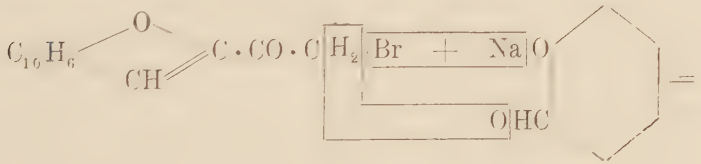
Gefunden: 43,04 % Br.

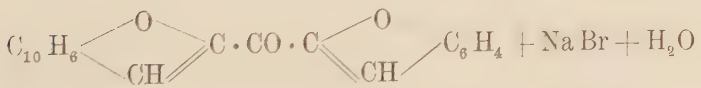
Berechnet: 42,83 % Br.

Cumarylketonaphtofuran.



Unter Bildung von 1 Molekül Bromnatrium und Austritt von 1 Molekül Wasser entstand durch Kondensation molekularer Mengen 8-Brom-acetyl-β-naphtofuran und Natriumsalicylaldehyd obiges Keton nach folgender Gleichung:





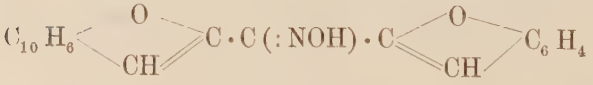
3,6 g 8-Bromacetyl-β-naphtofuran wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und mit 1,8 g Natriumsalicylaldehyd versetzt, das durch Lösen von 0,3 g Natrium in absolutem Alkohol und innigem Zerreiben mit 1,5 g Salicylaldehyd — ebenfalls in Alkohol gelöst — gewonnen wurde. Alsdann wurde das Gemisch 3—4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine Bräunung der Flüssigkeit eintrat. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde das Keton vergeblich mit überhitztem Wasserdampf überzutreiben versucht. Im Kolben blieb ein schmieriger schwarz gefärbter Körper zurück, der durch mehrmaliges Abpressen auf Ton und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle in schönen, derben, goldgelben Nadeln ausfiel. In den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, schmolzen dieselben bei 200°.

Analyse:

0,1843 g Substanz ergaben 0,5439 g CO_2 und 0,0663 g H_2O.

Gefunden: C = 80,5 H = 4,0.
Berechnet: C = 80,8 H = 3,84.

Oxim des Cumarylketonaphtofurans.



Zur Darstellung des Oxims wurde das Keton in absolutem Alkohol gelöst, mit der dreifach molekularen

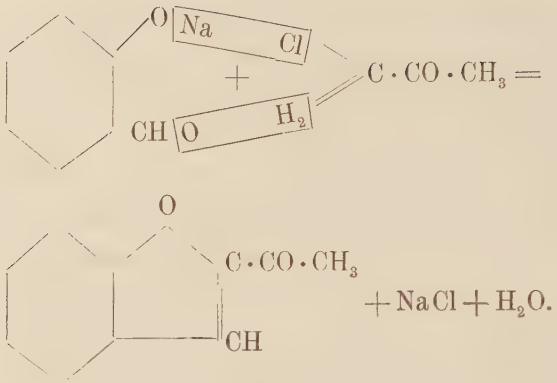
Menge salzsauren Hydroxylamins — in wenig Wasser gelöst — und der neunfach molekularen Menge Kalilauge, die ebenfalls in sehr wenig Wasser gelöst war, unter guter Eiskühlung nacheinander versetzt. Das Gemisch wurde zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, wobei sich Kochsalz abschied. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, abermals von dem unzersetzten Keton filtriert und mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei das Oxim als weißer, flockiger Niederschlag ausfiel. Auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert begann das Oxim bei 234,5° zu schmelzen.

Leider konnte der geringen Ausbeute wegen eine Analyse des Körpers nicht gemacht werden.

Darstellung des Acetylcumarons.

Nach R. Stoermer[1] wurde das 1-Acetylcumaron für die weitere Untersuchung als Ausgangsprodukt hergestellt, und zwar durch Kondensation von einem Molekül Monochloraceton mit einem Molekül des trockenen Natriumsalzes des Salicylaldehydes in wasserfreiem Benzol, wobei es genau wie das 8-Acetyl-β-naphtofuran durch Austritt von einem Molekül Wasser und Abscheidung von einem Molekül Chlornatrium nach folgender Gleichung entstand:

[1] Ber. 30, II, 1711. (1897.)

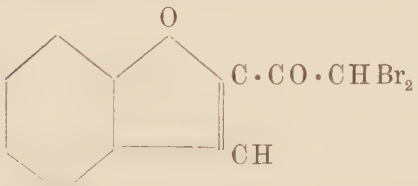


G. Calov wich insofern von der Darstellungsweise R. Stoermer's ab, daß er das Natriumsalz des Salicylaldehydes, das unter gewöhnlichen Verhältnissen erhitzt, nicht ganz ohne Zersetzung trocken erhalten werden konnte, gleich nach dem Zerreiben des Aldehydes mit Natriumäthylat — also ohne vorheriges Trocknen — unter Zusatz von Alkohol mit Chloraceton kondensierte. Die so erzielte Ausbeute betrug 40 % der Theorie.

Trotzdem ich verschiedene Male diese vereinfachte Darstellungsweise versuchte, konnte ich nicht zu befriedigenden Ausbeuten gelangen und verfuhr deshalb wie R. Stoermer, nur mit dem Unterschiede, daß ich das Natriumsalz auf stark siedendem Wasserbade trocknete. 9,4 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, und das entstandene Natriumäthylat mit 50 g Salicylaldehyd innig zerrieben. Die gelbe breiige Masse wurde nun auf einem stark siedendem Wasserbade unter beständigem Umrühren und Zerkleinern der Masse unter nur geringer Zersetzung getrocknet. Das

nun dunkelgrüne, staubtrockene Pulver wurde mit wenig Benzol zu einem Brei angerührt und mit 40 g Monochloraceton 1—2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Benzol von der entstandenen schwarzen Schmiere abgegossen und langsam verdampft, wobei der gleiche schmierige, schwarze Körper, wie zuerst, übrig blieb. Bei der Wasserdampfdestillation ging das Keton rein über. Die Ausbeute betrug von 100 g Salicylaldehyd 75 g Acetylcumaron, also circa 60 % der Theorie.

Dibromacetylcumaron.



Dieses Bromid wurde auf die gleiche Weise dargestellt, wie das schon früher erwähnte 8-Dibromacetyl-β-naphtofuran. Es wurde nämlich 1 Molekül Acetylcumaron in Schwefelkohlenstoff gelöst und allmählich zwei Moleküle Brom — ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst — zugesetzt, während zur Mäßigung der Reaktion einige Marmorstückchen sich in der Flüssigkeit befanden. Auch hier trat bald stürmische Reaktion unter heftiger Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Nach Verlauf der Hauptreaktion wurde 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, von

den Marmorstückchen abfiltriert, und der Schwefelkohlenstoff verdunstet. Es blieb eine gelbe, schuppige Masse zurück, die auf Ton abgepreßt, aus Chloroform in derben weißen Nadeln krystallisierte und bei 90° schmolz. Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol leicht löslich; sie besitzt einen nur schwach stechenden Geruch und greift beim Erwärmen die Schleimhäute stark an. Auf die Haut gebracht, wirkt sie nicht. Die Ausbeute ist fast quantitativ, die Verbindung jedoch ziemlich unbeständig.

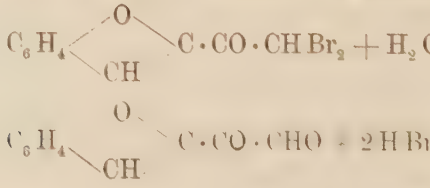
Analyse:

0,1432 g Substanz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Schießrohr erhitzt, ergaben 0,17 g Bromsilber.

Gefunden: 50,40 % Br.
Berechnet: 50,31 % Br.

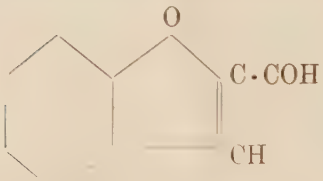
Versuche, die Bromatome des Dibromacetylcumarons durch Sauerstoff zu substituieren.

Es sollte versucht werden, durch Ersatz der Bromatome durch Sauerstoff zum zugehörigen Aldehyd, beziehungsweise durch weitere Oxydation zur Ketonsäure zu gelangen. Dazu konnten verschiedene Wege führen. Zunächst wurde versucht, das Dibromid unter Druck bei 150° mit Wasser in Reaktion zu bringen.

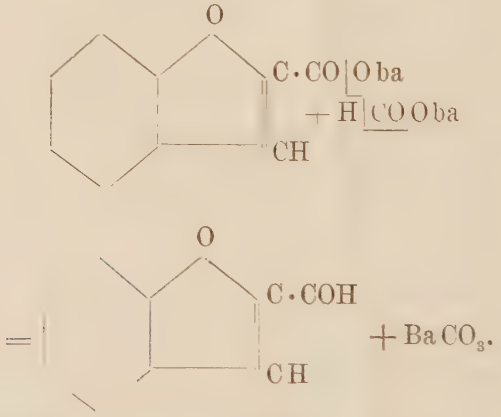


Hierzu wurden 2 g Dibromacetylcumaron mit 50 ccm Wasser über Nacht im Schießrohr auf 150° erhitzt. Es entstand ein dickflüssiges schwarzbraunes Öl, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Auch Lösen in Alkohol und wiederholtes Auskochen mit Tierkohle führte zu keinem Resultate. Das Dibromid war verharzt und ergab mit Kupferoxyd deutlich noch die charakteristische Halogenreaktion, während das zur Substitution zugesetzte Wasser mit Silbernitrat nicht reagierte. Weitere Versuche bei niederen Temperaturen und Zusatz von Bleioxyd waren ebenfalls erfolglos. Nun wurde versucht, das Dibromid mittels feuchten Silberoxydes umzuwandeln. 2 g der Substanz wurden mit frisch gefälltem, überschüssigem, in Wasser suspendiertem Silberoxyd — das durch Fällen von Silbernitrat mit Natronlauge erhalten wurde — versetzt und im Schießrohr auf 100—120° über Nacht erhitzt. Die Wände des Schießrohres waren nach dem Erkalten stellenweise mit einer dünnen Silberschicht überzogen, ein Zeichen, daß das Dibromid eingewirkt hatte. Die wässerige Lösung ergab nach der Filtration, mit Natriumcarbonat versetzt, eine schwache Kohlensäureentwickelung; doch war der überwiegend größte Teil des Dibromides wieder verharzt und die Ausbeute der Säure so gering, daß sie nur durch oben genannte Reaktion nachgewiesen werden konnte.

Cumarilsäurealdehyd.



Dieser Aldehyd wurde, wenn auch nur in geringer Menge, durch trockene Destillation von cumarilsaurem Barium mit Bariumformiat nach folgender Gleichung erhalten:



Um zum cumarilsauren Barium zu gelangen, wurde zunächst nach der bereits bekannten Fittig-Ebert'schen[1] Methode aus Cumarindibromid Cumarilsäure dargestellt; letztere wurde nach Perkin[2] durch Lösen von 52 g Cumarin in Schwefelkohlenstoff und

[1] Annalen 216, 163. (1883.)
[2] Annalen 157, 116. (1872.)

allmähliches Zutropfenlassen von 60 g Brom, das ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, erhalten. Das nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes zurückbleibende Cumarindibromid wurde zur Entfernung anhaftenden Broms mit etwas Alkohol gewaschen, fein zerrieben und in kleinen Portionen in überschüssige, heiße, alkoholische Kalilösung eingetragen, wobei unter Bromkaliumabscheidung eine ziemlich heftige Reaktion stattfand. Nachdem noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde Wasser bis zur klaren Lösung zugesetzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Die Cumarilsäure schied sich alsdann in dicken weißen Flocken ab. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man weiße Blättchen, die bei 191° schmelzen.

Das Bariumsalz der Cumarilsäure wurde nach Fittig und Ebert[1] durch Neutralisieren der gelösten Säure durch Ammoniak und durch Fällen mit Chlorbarium als weißer dicker Niederschlag erhalten. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man kleine perlmutterglänzende Blättchen.

Das ferner zur Destillation nötige Bariumformiat wurde wie folgt dargestellt: Ameisensäure wurde mit Ammoniak neutralisiert und darauf Chlorbarium zugesetzt. Es schied sich dabei das Bariumsalz als weißer dicker Niederschlag aus, der aus heißem Wasser umkrystallisiert, perlmutterglänzende Blättchen ergab, die zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden.

[1] Annalen 216, 163, 1883.

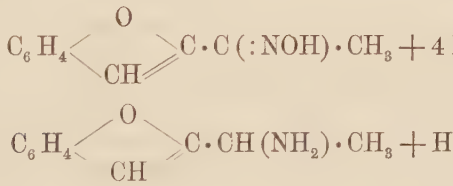
Zur Destillation der beiden scharf getrockneten Bariumsalze wurden $^1/_3$ cumarilsaures Barium mit $^2/_3$ Bariumformiat in einer Reibschale innig zerrieben und in 15 cm lange Verbrennungsröhren gefüllt, die an dem offenen Ende in ein verengtes kurzes Rohr ausgezogen waren. Die Destillation wurde in kleinen Portionen mit vorgelegtem Kühler ausgeführt. Nach vorsichtigem Erhitzen begannen sich unter Dunkelfärben und bei stärkerem Erhitzen unter Aufblähen und Verkohlen der Substanz braune Dämpfe zu entwickeln, die sich zum Teil im Kühler zu Öltropfen kondensierten, teils denselben als Rauchgase verließen. Durch Destillation von 140 g cumarilsaurem Barium mit der entsprechenden Menge ameisensaurem Barium wurden 5 ccm eines Destillates erhalten, das sich aus einem dicken, schwarzbraunen Öl und einer sich darüber befindlichen gelblichen Flüssigkeit zusammensetzte. Das dicke Öl erwies sich bei der Destillation als Cumaron. Die von Cumaron getrennte Flüssigkeit wurde zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben, wobei in Anbetracht der geringen Menge nur einige Tropfen eines hellgelben Öles erhalten wurde. Da eine Isolierung des Aldehydes der geringen Ausbeute wegen nicht möglich war, so wurde derselbe sofort als Semicarbazon gefällt. Zu diesem Zwecke wurde das mit Wasserdämpfen übergetriebene Destillat mit einer Lösung von essigsaurem Natrium und salzsaurem Semicarbazid gekocht. Sofort fiel ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der der geringen Menge wegen leider nicht analysiert werden konnte. Schmelzpunkt 228 °.

1[1]-Amidoäthylcumaron.

Vorliegendes Amin wurde durch Reduktion des Acetylcumaronoxims mittels Natriumamalgam in essigsaurer Lösung erhalten. Zunächst wurde nach Stoermer und Calov das Oxim des Acetylcumarons dargestellt[1].

Das Oxim, das in guter Ausbeute erhalten wurde, wurde nicht umkrystallisiert, sondern ohne weiteres zur Verarbeitung auf das Amin verwendet.

Portionen von je 10 g Acetylcumaronoxim werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade auf 40° erwärmt und mit 25 g Eisessig versetzt. Nun wurden allmählich unter fortwährendem Schütteln 160 g 3% Natriumamalgam in die durch Eisessig stets sauer gehaltene Lösung eingetragen. Der Reduktionsprozeß ist folgender:



Besonders ist darauf zu achten, daß während der Reaktion die Temperatur nicht über 50° steige, was durch Kühlen mit Wasser erreicht wird. Das Reduktionsprodukt wurde vom abgeschiedenen Quecksilber durch Abgießen getrennt und in ziemlich viel Wasser gegossen, wobei sich unverändertes Oxim, das durch

[1] Dissert. G. Calov, Rostock 1901, C. Boldt.

Filtrieren entfernt wurde, abschied. Die klare wässerige Lösung wurde nun durch Natronlauge unter guter Kühlung alkalisch gemacht, wobei sich das Amin als braunes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte und durch Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende Öl zur weiteren Reinigung wieder in ziemlich viel Salzsäure gelöst, das in Säure unlösliche Nebenprodukt ausgeäthert und wieder alkalisch gemacht. Nach abermaligem Ausäthern wurde die ätherische Lösung über entwässertem Glaubersalz über Nacht getrocknet, der Äther verdampft und das braune Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf ging bei 140 ° und 20 mm Druck ein farbloses, nach Fischen riechendes Öl über. Das freie Amin zieht an der Luft sehr stark Kohlensäure an. Aus 130 g Oxim wurden 45 g reines Amin erhalten.

Analyse:

0,1541 g Substanz ergaben im Schiffchen mit Kupferoxyd verbrannt 0,4214 g Kohlensäure und 0,0964 g Wasser; ferner ergaben 0,1643 g Substanz 12,5 ccm Stickstoff bei 760 mm und 17 °.

Gefunden:	Berechnet:
C = 74,57	C = 74,53
H = 7,00	H = 6,83
N = 8,83	N = 8,68.

Zur weiteren Charakterisierung der Base wurden folgende Salze dargestellt:

Das salzsaure Salz.

$C_{10}H_9O \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Auf eine ätherische, wasserfreie Lösung des Amins wurde bei Eiskühlung trockene Salzsäure geleitet. Es fiel ein weißer dicker Niederschlag aus, der sich nach dem Abpressen auf Ton als sehr luftbeständig erwies. Schmelzpunkt 114 °.

Später wurde der Einfachheit wegen das eisgekühlte Amin direkt mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich das Salz sofort abschied.

Analyse:

0,1839 g Substanz ergaben 0,1324 g Chlorsilber.

Gefunden: 17,81 % Cl.
Berechnet: 17,97 % Cl.

Das bromwasserstoffsaure Salz.

$C_{10}H_9O \cdot NH_2 \cdot HBr$.

Eine geringe Menge der Base wurde in wasserfreiem Äther gelöst und durch Überleiten von trockenem, bromfreiem Bromwasserstoff gesättigt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Der hierzu verwendete trockene Bromwasserstoff wurde durch Erhitzen einer Lösung von Brom in Benzol dargestellt, der als Kontaktsubstanz fein zerteiltes Eisen zugesetzt war. Da das Gas jedoch durch mitgerissenes Brom verunreinigt war, wurde es zuerst durch eine leere Waschflasche geleitet, um etwa mit übergerissenes Benzol sowie freies Brom zu kondensieren; hierauf strich das Gas durch ein mit

Glasscherben und Anthracen gefülltes U-Rohr, um dann auf die ätherische Lösung einzuwirken. Schmelzpunkt 95°.

Auch durch Mischen der Base mit konz. wässeriger Bromwasserstoffsäure läßt sich das Salz leicht darstellen. Das Salz ist unbeständig.

Analyse:

0,1245 g Substanz ergaben mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber erhitzt 0,0969 g Bromsilber.

Gefunden: 33,14 % Br.
Berechnet: 33,05 % Br.

Das jodwasserstoffsaure Salz.

$C_{10}H_9O \cdot NH_2 \cdot HJ$.

Dieses Salz wurde ebenfalls durch Sättigen der wasserfreien ätherischen Lösung des Amins mit trockenem reinen Jodwasserstoff erhalten. Die Jodwasserstoffsäure wurde durch Zersetzen von Phosphortrijodid durch Wasser erhalten und auf die gleiche Weise wie der Bromwasserstoff gereinigt. Das jodwasserstoffsaure Salz ist gelb gefärbt und sehr unbeständig. Schmelzpunkt 144°.

Analyse:

0,1809 g Substanz ergaben mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber im Rohr erhitzt 0,1477 g Jodsilber.

Gefunden: 44,11 % J.
Berechnet: 43,94 % J.

Das salzsaure, brom- und jodwasserstoffsaure Salz sind nicht hygroskopisch, aber äußerst leicht in Wasser löslich. Das salzsaure Salz ist am beständigsten, das

bromwasserstoffsaure weniger, während das jodwasserstoffsaure sehr unbeständig ist.

Das Quecksilbersalz.

$C_{10}H_9O \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

Dieses Salz wurde aus einer salzsauren Lösung des Amins mit Quecksilberchlorid erhalten. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man weiße Nadeln, die bei 114° schmolzen.

Analyse:

Zu 0,2548 g Substanz wurden 20 ccm 1/10 n. $AgNO_3$ gesetzt; zum Zurücktitrieren waren 3,77 ccm NH_4CNS nötig, folglich wurden für die angewandte Menge Substanz 16,23 ccm 1/10 n. $AgNO_3$ verbraucht.

Gefunden: 22,61 % Cl.

Berechnet: 22,65 % Cl.

Das Goldsalz.

$C_{10}H_9O \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine geringe Menge des Amins in verdünnter Salzsäure gelöst, etwas erwärmt und mit einer hinreichenden Menge Chlorgold versetzt. Beim Erkalten der Lösung fielen schöne, braune Nadeln aus, die zur Entfernung des überschüssigen Chlorgoldes mit Wasser ausgewaschen wurden. Schmelzpunkt 117°.

Analyse:

0,3250 g Substanz ergaben bis zur Gewichtskonstanz geglüht 0,1282 g Gold.

Gefunden: 39,45 % Au.

Berechnet: 39,32 % Au.

Das Platinsalz.

$$(C_{10}H_9O \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4.$$

Das Platinsalz des Amins wurde auf die gleiche Weise wie das Goldsalz erhalten, nämlich durch Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Amins. Es fiel ein gelber Körper aus, der, aus Wasser krystallisiert, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 191° ergab.

Analyse:

0,1234 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0382 g Platin.

Gefunden: 31,00 % Pt.
Berechnet: 30,85 % Pt.

Cumaryl-1-methylcarbinol.

Die Überführung des Amins in den zugehörigen Alkohol wurde nach Linnemann[1] durch Einwirkung von 30 g Silbernitrit auf 14 g salzsaures Amin ausgeführt. Die Reaktion, welche unter Abspaltung von Stickstoff, Chlorsilber und Wasser vor sich geht, verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_9O \cdot NH_2 \cdot HCl + AgNO_2 =$$
$$C_{10}H_9O \cdot OH + AgCl + N_2 + H_2O.$$

[1] Annalen 161, 43, 1891.

Das hierzu frisch dargestellte Silbernitrit wurde durch Einwirkung von 24 g Silbernitrat auf eine warme Lösung von 15 g Kaliumnitrit erhalten. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag in einer Reibschale mit 14 g in 300 ccm Wasser gelösten salzsaurem Amin gerieben, wobei sich Chlorsilber in großer Menge abschied, das durch Filtrieren entfernt wurde. Das Filtrat wurde der Destillation bis zur Trockenen unterworfen, dann das Destillat ausgeäthert und der Äther über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das der Vakuumdestillation unterworfen, bei einem Druck von 15 mm bei 145 ° als farblose Flüssigkeit überging, die nach eintägigem Stehen zu einer weißen, strahlenförmig krystallinischen Masse erstarrte. Schmelzpunkt 37 °.

Das Carbinol ist leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Obige Darstellungsmethode ergab nur sehr geringe Ausbeute, da aus 15 g salzsaurem Amin nur 1,8 g Alkohol gewonnen wurde. Bessere Resultate wurden durch folgende vereinfachte Methode erzielt:

In einer Lösung von 14 g salzsauren Amins in 300 ccm Wasser wurden 30 g reines Kaliumnitrit gelöst und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Unter Aufschäumen der Flüssigkeit spaltete sich Stickstoff ab, während dicke, ölige Tropfen zu Boden sanken. Nach einstündigem Erwärmen war aller Stickstoff entwichen, während sich ein dickes Öl am Boden des Kolbens gesammelt hatte. Nach dem Ausäthern der

Flüssigkeit wurde der Äther, wie bereits angegeben, getrocknet, verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei eine Ausbeute von zirka 4 g erzielt wurde.

Analyse:

0,1935 g Substanz ergaben 0,5244 g CO_2 und 0,1097 g H_2O.

Gefunden: 73,91 % C; 6,3 % H.

Berechnet: 74,07 % C; 6,1 % H.

Der Ester dieses Alkohols, der durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, war ein dickes, zähes Öl, das nach langem Stehen halb erstarrte und keinen angenehmen Geruch besaß. Da der Ester weiter kein Interesse hatte, so wurde auf die weitere Reinigung desselben verzichtet.

Das Urethan.

$C_{10}H_9O \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$.

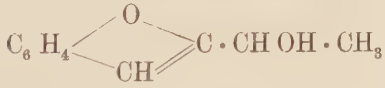
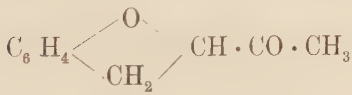
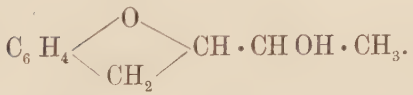
Das Urethan wurde durch Zusammenbringen von einem Molekül Cumaryl-1-methylcarbinol mit einem Molekül Phenylcyanat erhalten. Zu diesem Zwecke wurden die genau gewogenen Mengen der beiden Agentien in einem kleinen Röhrchen 10—14 Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre war das Produkt zu einer zähen glasigen Masse erstarrt, die in wenig Eisessig gelöst, und mit Wasser bei Eiskühlung unter beständigem Reiben mit einem Glasstabe als dicke schmierige Masse, die jedoch bald erstarrte, ausgefällt wurde. Von der Flüssigkeit getrennt, wurde die harte Masse nun in verdünntem

Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen. Bessere Erfolge ergaben sich bei der Anwendung einer Mischung von einem Teil Benzol und zwei Teilen Ligroin; denn während aus Alkohol eine amorphe Masse ausfiel, erhielt man hier kleine weiße Flocken. Schmelzpunkt 126°. Analyse: 0,1164 g Substanz ergaben 4,9 ccm Stickstoff bei 764 mm Druck und 16°.

Gefunden: 5,11 % N.
Berechnet: 4,89 % N.

Spaltung des Acetylcumarons durch Reduktion.

Unterwirft man das Acetylcumaron der Reduktion mittels Natrium und siedenden Alkohols, so sind theoretisch verschiedene Reduktionsprodukte ableitbar, nämlich:

1. $C_6H_4(OH)CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$
2. $C_6H_4(OH)CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$
3. $C_6H_4(OH)CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3$
4. 
5. 
6.  .

Von diesen werden Nr. 3, das o-oxyphenaethylmethylcarbinol und Nr. 6, das Hydrocumaryl-1-methylcarbinol erhalten.

A. Hydrocumaryl-1-methylcarbinol.

45 g Natrium wurden in sehr kleine Stücke zerschnitten, in einen Kolben von zwei Liter Inhalt gebracht und rasch mit einer heißen Lösung von 15 g Acetylcumaron in 550 g absolutem Alkohol übergossen. Der Kolben wurde alsdann mit einem langen, gut wirkenden Rückflußkühler verbunden. Sofort begann unter Wasserstoffentwickelung eine sehr heftige Reaktion, die sich jedoch bald wieder mäßigte und ein gelindes Sieden des Alkohols verursachte. Nun wurde der Kolbeninhalt noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt, um alles Natrium in Lösung zu bringen. Zu Beginn der Reaktion färbte sich die alkoholische Flüssigkeit schön grün, um dann, allmählich dunkler werdend, zum Schlusse der Reaktion in eine braunrote Farbe überzugehen. Die Flüssigkeit wurde nun mit einer zur Zersetzung des entstandenen Natriumalkoholates hinreichenden Menge Wasser vermischt und der Alkohol mittels Hempel'schen Aufsatzes auf dem Wasserbade abdestilliert. Bei ferneren Versuchen wurde der Alkohol, der bei gewöhnlichem Druck nur sehr schwer und unvollständig übergeht, im Vakuum auf gleiche Weise abdestilliert. Die im Kolben zurückbleibende, stark alkalische, trübe Flüssigkeit wurde nun mehrmals ausgeäthert, der Äther verdampft und die zurückbleibende schwarze Schmiere mit Wasserdampf behandelt, wobei eine rotbraune Schmiere im Kolben zurückblieb. Das milchige, mit Öltröpfchen vermischte, stark nach Pfeffermünzöl riechende Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat

getrocknet und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl im Vakuum destilliert.

Bei 142° und 15 mm Druck ging ein farbloses Öl über, das, analysiert, sich als Hydrocumaryl-1-methylcarbinol herausstellte.

Das dickflüssige, schwach gelblich gefärbte Öl besitzt einen an Acetylcumaron erinnernden Geruch, löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, während es in Wasser unlöslich ist. Gegen starke Kälte ist es indifferent. Die Ausbeute betrug 7 g.

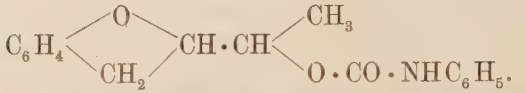
Spezifisches Gewicht: 1,506 bei 18°.

Analysen:

		% C	% H
0,2373 g	Substanz ergaben 0,1438 g Wasser und 0,6376 g Kohlensäure =	73,25	6,75
0,2195 g	Substanz ergaben 0,1337 g Wasser und 0,5846 g Kohlensäure =	72,78	6,78
0,2026 g	Substanz ergaben 0,1184 g Wasser und 0,5365 g Kohlensäure =	72,22	6,4
—	Substanz ergaben — Wasser und — Kohlensäure =	73,12	6,74
0,2402 g	Substanz ergaben 0,1541 g Wasser und 0,6471 g Kohlensäure =	73,47	7,12

Berechnet: C = 73,17 %
H = 7,31 %,
entsprechend $C_{10} H_{12} O_2$.

Das Urethan.



Zum Nachweis des im Alkohol vorhandenen alkoholischen Hydroxyls wurde das Phenylurethan mittels Phenylcyanat dargestellt. 0,5 g Alkohol wurden mit 0,39 g Phenylcyanat im Rohr über Nacht im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Röhre zu einer glasigen Masse erstarrt, die zum Teil krystallinisch war. In wenig Eisessig gelöst, mit Wasser ausgefällt, entstand durch fortwährendes Reiben mit dem Glasstabe bei guter Eiskühlung eine feste Masse, die mehrmals aus verdünntem Alkohol krystallisiert in weißen großen Flocken ausfiel. Schmelzpunkt 73°.

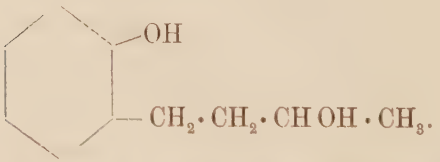
Analysen:

0,1374 g Substanz gaben 5.8 ccm Stickstoff bei 766 mm Druck und 16°; 0,1472 g Substanz ergaben 6,1 ccm Stickstoff bei 764 mm Druck und 18°.

Gefunden: N = 5,0 % und 5,2 %.

Berechnet: N = 4,8 %.

B. O-oxyphenäthylmethylcarbinol oder o-Oxy-phenylbutanol-3.



Die im Prozeß A ausgeätherte wässerige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure sauer gemacht, wobei sich

die Lösung stark trübte, während sich an der Oberfläche ein braunes Öl sammelte. Nach dreimaligem Ausäthern wurde der größte Teil des Äthers verdampft und die ätherische Lösung des Phenols mit entwässertem Natriumsulfat über Nacht getrocket. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Äthers blieb ein schwarzbraunes, unangenehm riechendes, zähes Öl zurück, das mehrmals im Vakuum destilliert wurde, wobei besonders bei der ersten Destillation eine große Menge schwarzen Harzes zurückblieb. Nach einem geringen Vorlauf wurde bei 15 mm Druck und 145—200° ein gelbes, dickes Öl aufgefangen, das zum zweiten Male destilliert, zum größten Teil von 175—195° überging und bei abermaliger Vakuumdestillation bei 188—192° bei 15 mm Druck als farbloses Öl rein erhalten wurde. Das Öl erstarrte sofort zu einer weißen, strahlig-krystallinen Masse, die, aus Wasser umkrystallisiert, schöne weiße Nadeln ergab. Schmelzpunkt 65°.

Der Körper besitzt einen schwachen, phenolähnlichen Geruch und ist in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Durch Kohlensäure wird das Phenol aus alkalischer Lösung leicht ausgefällt. Die Ausbeute betrug aus 75 g Acetylcumaron 4 g Phenolalkohol und 7 g Hydrocumaryl-1-methylcarbinol. Die mangelhaften Ausbeuten rühren von den großen Mengen Schmieren her, die einesteils bei der Wasserdampfdestillation des Hydrocumaril-1-methylcarbinols, andernteils bei der ersten Vakuumdestillation des Phenolalkohols zurückbleiben.

Analysen:

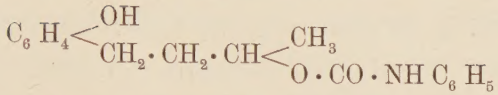
I. 0,1749 g Substanz ergaben 0,4593 g Kohlensäure und 0,1351 g Wasser. II. 0,1667 g Substanz ergaben 0,4388 g Kohlensäure und 0,1279 g Wasser.

Gefunden:	I.	C = 71,60	H = 8,58 %
	II.	C = 71,81	H = 8,52 %
Berechnet:		C = 72,3	H = 8,43.

Bei den ersten Versuchen wurden zur Reduktion von 75 g Acetylcumaron 45 g Natrium und 550 g absoluter Alkohol — also ein großer Überschuß des Lösungsmittels — angewandt. Die Ausbeute betrug hierbei 7 g Hydrocumaril-1-methylcarbinol und 4 g Phenolalkohol. Bei weiteren Versuchen wurden 28 g Natrium mit 15 g Acetylcumaron in 200 ccm Alkohol zur Reaktion gebracht, wobei aus 110 g Acetylcumaron 20 g Phenolalkohol und 4 g Hydrocumaril-1-methylcarbinol gewonnen wurde.

Die späteren Versuche unterscheiden sich dadurch vorteilhaft von den ersteren, daß erstens die Flüssigkeitsmenge eine weit geringere ist und zweitens alles Acetylcumaron verbraucht wird, was bei den ersten Versuchen nicht der Fall war. Nach den Ausbeuten zu schließen, scheint man also nach Belieben, je nachdem man mehr oder weniger Alkohol als Lösungsmittel anwendet, mehr Phenolalkohol oder mehr Hydrocumaryl-1-methylcarbinol darstellen zu können.

Das Monourethan.



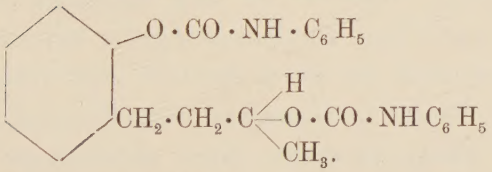
Zum Nachweis der Hydroxylgruppen des O-oxyphenaethylmethylcarbinols wurde das Mono- und Diurethan dargestellt. Das Monourethan wurde durch Einwirkung molekularer Mengen Phenolalkohol — 0,5 g — und Phenylcyanat — 0,4 g — nach 12 stündigem Erhitzen im Rohr in siedendem Wasserbade als glasige, zähe Masse erhalten, die in Eisessig gelöst und durch Wasser ausgefällt, in einer Kältemischung fest wurde. Zuerst aus Alkohol, dann aus Ligroin krystallisiert, entstanden feine weiße Nadeln, die bei 90° schmelzen.

Analyse:

0,1176 g Substanz ergaben bei 18° und 766 mm Druck 5,3 ccm N, was einem Prozentgehalt von 5,27 entspricht.

Gefunden: 5,27 % N.
Berechnet: 4,91 % N.

Das Diurethan.



Das Diurethan wurde auf die gleiche Weise wie das Monourethan dargestellt. Nach mehrmaligem Krystallisieren aus Alkohol und Ligroin entstanden weiße, warzenförmige Krystalle, die bei 107,5° schmelzen.

Analyse:

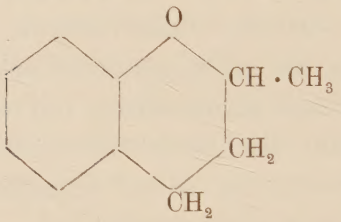
0,1857 g Substanz ergaben bei 17° und 766 mm Druck 11,3 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden: 7,16% N.

Berechnet: 6,93% N.

2-Methylchroman.

(Dihydromethylcumaran von Harries.)



Um die Konstitution des O-oxyphenaethylmethylcarbinols mit Sicherheit nachzuweisen, wurde das Dihydromethylcumaran, das bereits von Harries[1] erhalten war, dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurde nach R. Stoermer[2] und Kahlert 2 g O-oxyphenaethylmethylcarbinol in 8 g absolutem Alkohol gelöst und zur Aufnahme des freiwerdenden Wassers mit 2 g Chlorzink versetzt. Alsdann wurde diese alkoholische Lösung mit trockenem Bromwasserstoff, der durch Erhitzen einer Lösung von Brom in Benzol in Gegenwart von Eisenspähnen gewonnen wurde, gesättigt. Nach 48 stündigem Stehen des Gefäßes wurde der Inhalt in 50 ccm Wasser gegossen, worauf sich ein dickes schwarzes Öl am

[1] Ber. 28. 502. (1895.)

[2] Ber. 34. II. 1806. (1901.)

Boden des Gefäßes absetzte, das mit Natronlauge behandelt und mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen des Äthers mit geschmolzenem Glaubersalz wurde das nach dem Filtrieren und Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl bei gewöhnlichem Drucke destilliert, wobei die Hauptmenge des Öles bei dem von Harries angegebenen Siedepunkt von 223° überging, als farblose Flüssigkeit von pfeffermünzähnlichem Geruch.

Derselbe Körper wurde ferner nach Harries[1] dargestellt durch 4stündiges Erhitzen von O-oxyphenaethylmethylcarbinol mit aethylalkoholischer Salzsäure, die durch Sättigen von absolutem Alkohol mit trockener Salzsäure gewonnen wurde. Nach dem Erhitzen wurde die braune Flüssigkeit in Wasser gegossen und wie oben beschrieben weiter behandelt. Auch die auf diese Methode erhaltene Flüssigkeit zeigte den gleichen Siedepunkt.

Analyse:

0,2046 g ergaben 0,6091 g CO_2 und 0,1506 H_2O.

Berechnet: C = 81,08; 8,11 H.

Gefunden: C = 81,20 und 8,17 H.

[1] Ber. 29, I, 380, 1896.

Vorliegende Arbeit wurde vom März 1901 bis Juli 1902 im hiesigen chemischen Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Zum Schluß derselben sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Prof. Dr. R. Stoermer meinen herzlichsten Dank für die wohlwollende Unterstützung und liebenswürdige Teilnahme, welche sie meiner Arbeit angedeihen ließen, aussprechen zu dürfen.